

УДК 53.087.92-621.382

ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ ТИТАНА КАК ОСНОВА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

*канд. техн. наук, доц. Т.В. МОЛОДЕЧКИНА, канд. техн. наук А.В. ВАСЮКОВ
(Полоцкий государственный университет);*

*канд. техн. наук И.А. ТАРАТЫН
(Белорусский национальный технический университет, Минск);*

*М.О. МОЛОДЕЧКИН
(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск)*

Рассмотрены способы получения и применения пленок диоксида титана, в том числе особенности формирования пленок диоксида титана золь-гель методом. Приводятся результаты работы по созданию чувствительных слоев для адсорбционных датчиков резистивного типа на основе TiO_2 . Особенности технологического процесса формирования заключаются в попытке соединить воедино два направления получения пленочных покрытий: тонкопленочную и толстопленочную технологии. Применение в качестве связующего компонента и пластификатора золя дитоксидхлортитана $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ позволило эффективно создавать широкий класс оксидных покрытий с легко контролируемым составом примесных элементов. Установлено, что сформированные структуры проявляют чувствительность к пропану, метану и водороду. Показана перспективность работ по созданию чувствительных элементов сенсоров на основе легированных оксидов титана.

Введение. Применение пленочных структур разнообразно: защитные покрытия, отражающие зеркальные слои; просветляющие пленки; пассивные и активные элементы интегральных схем и т.д. В работе [1] сообщалось о применении тонких пленок, содержащих в своем составе диоксид титана, для получения адсорбционных датчиков, чувствительных к повышенным концентрациям газов. Тонкопленочные покрытия диоксида титана получают в основном вакуумным напылением, катодным и электронно-лучевым распылением, газофазным осаждением, химическим осаждением из водных и органических растворов, плазмохимическим методом и т.д. [2]. В последние годы достигнуты большие успехи в области формирования тонкопленочных структур оксидов металлов золь-гель процессом.

Золь-гель процесс – это технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включая получение золя и последующий перевод его в гель. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе $10^{-9} \dots 10^{-6}$ м. Структура получаемых гелей сохраняется даже при таких больших размерах частиц дисперсной фазы, как 10^{-4} м. Это свойство используют при получении различных материалов, требующих введения в состав композиции более грубодисперсных частиц [3; 4]. Золь-гель метод является многообещающим при создании упрочняющих и просветляющих покрытий, при производстве новых материалов с регулируемым в широком диапазоне составом и структурой, адсорбционно-каталитических и газочувствительных систем и использовании их в качестве сенсоров.

Экспериментальная часть. Золь-гель процессы основаны на превращении золя в гель, а далее – в твердое тело с определенными свойствами. Эти процессы способны проходить при низких температурах и атмосферном давлении, они дают возможность создавать материалы, обладающие высокой гомогенностью (вплоть до молекулярного уровня), регулируемого состава и структуры [5].

Существуют три основных способа применения золь-гель технологии:

- 1) гелирование растворенных коллоидных порошков;
- 2) гидролиз и поликонденсация растворов нитратов с последующей сверхкритической сушкой;
- 3) гидролиз и поликонденсация растворов алколюатов с последующей сушкой в атмосферных условиях.

В более разбавленном виде раствор перед процессом гелеобразования может быть осажден на различные подложки: керамические, полимерные и т.п. Методы нанесения раствора – окувание, формование, распыление, электрофорез, термофорез [6].

Результирующая структура пленки определяется относительными скоростями гидролиза, конденсации, этерификации (образование сложного эфира) и испарением.

После отжига полученного геля образуется керамика.

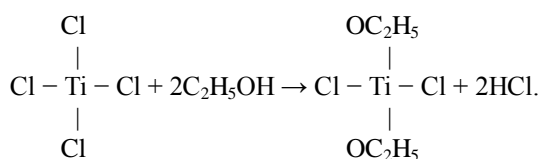
Золь-гель метод позволяет осуществлять синтез порошка путем смешивания двух или более металлов в состоянии гелей, вплоть до размеров атомного порядка. Таким образом, можно управлять составом сложных оксидов при синтезе и обеспечивать гомогенность продукта реакции.

Золь-гель метод формирования тонких оксидных пленок имеет следующие преимущества: высокую точность дозировки примеси в оксидном слое; возможность плавной регулировки поверхностной концентрации примеси в широком диапазоне; малое время нанесения слоя и невысокую скорость термообработки; возможность получения пористых силикатных пленок; возможность введения в состав пленки

на молекулярном уровне примеси практически любого элемента в достаточно высоких концентрациях (больших, чем в плавленных стеклах).

Термообработка производится при относительно невысоких температурах, следовательно, при формировании защитных и пассивирующих покрытий можно путем подбора компонентов пленки добиться значения коэффициента термического расширения пленки, близкого к значению коэффициента термического расширения подложки.

В основе метода получения диэтоксидихлортитана ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$) лежит способность атома водорода в молекуле спирта замещаться на атом металла. Полученные алкоголяты одноатомных спиртов не плавки, не летучи, температура разложения составляет 200...300 °С, растворимы в спиртах, жидком аммиаке. Поэтому их легко извлекать из реакционного раствора, удаляя при незначительном нагревании в вакууме избыток $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [7; 9]. В качестве исходных материалов для синтеза диэтоксидихлортитана были применены тетрахлорид титана и обезвоженный (абсолютный) этиловый спирт. Выбор тетрахлорида титана обусловлен тем, что в данном случае ионы хлора легко взаимодействуют с атомами других веществ, в частности с атомом водорода в молекуле этилового спирта. Условием протекания приведенной ниже реакции является применение абсолютного спирта, поскольку как и тетрахлорид титана, так и получаемый диэтоксидихлортитан крайне гигроскопичны.



Абсолютный этиловый спирт получен по стандартной технологии из 98 % этилового спирта с последующей его перегонкой. В качестве влагопоглощающего вещества был использован хорошо отожженный медный купорос CuSO_4 .

Для получения диэтоксидихлортитана использовалась технологическая установка, включающая коническую колбу на 500 мл и капельную воронку (для подачи тетрахлорида титана) с компенсатором давления и обратным холодильником. Перемешивание этилового спирта и продуктов реакции производилось с помощью магнитной мешалки. Стеклопосуда и соединения во избежание попадания влаги в исходные реактивы и продукты реакции были тщательно высушены. Необходимое количество исходных веществ определялось расчетным путем с небольшим избытком.

В коническую колбу поместили 1,7 моль (78,2 г, 100 мл) абсолютного этилового спирта. Затем при постоянном интенсивном перемешивании в течение 2 часов по каплям добавляли 0,8 моль (152 г, 88 мл) TiCl_4 . Реакция этилирования тетрахлорида титана экзотермична, при этом происходит разогревание реакционного раствора с появлением насыщенной желтой окраски. Раствор перемешивали в течение 30 минут. После окончания реакции смесь переливали в круглодонную колбу и при небольшом нагревании в вакууме удаляли избыток HCl и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до постоянной массы колбы. Горячий раствор переливали в сухую фарфоровую чашку и охлаждали.

Технология приготовления золь-гель паст основывается на введении в диэтоксидихлортитан ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$) растворимых в спирте легирующих добавок: хлорида ванадия VCl_3 , циклопентадиенила вольфрама $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ и др.

Легируемый золь ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$) переводится при температуре (80 ± 5) °С в гель. При удалении спирта легируемый золь диэтоксидихлортитана в виде белой сметанообразной массы выпаривается из раствора. Гель-добавка должна храниться во фторопластовом стакане с плотно закрытой крышкой в сухом прохладном месте. В полученную гель-добавку вводят расчетное количество керамикообразующего оксида металла (TiO_2). Оксид металла и гель-добавку смешивают между собой, тщательно перетирая смесь до пастообразной консистенции.

Получение гель-пасты базируется на стандартном методе приготовления паст для трафаретной печати.

Рассчитанное количество керамикообразующего оксида металла и гель-добавки взвешивают на аналитических весах, дозатором в него добавляется необходимое количество раствора этилцеллюлозы в терпинеоле. Компоненты гель-пасты помещаются в керамическую чашку и тщательно перемешиваются между собой до получения однородной пастообразной консистенции. Для получения однородной мелкодисперсной консистенции гель-паста перетирается между вальцами установки (пастотерки). Гель-паста хранится во фторопластовом стакане, с плотно закрытой крышкой в сухом прохладном помещении. Качество приготовленной гель-пасты проверяется методом трафаретной печати. Гель-паста должна хорошо наноситься на подложку без размазывания и растекания и четко передавать рисунок трафарета. Реологические свойства гель-пасты корректируются терпинеолом, раствором этилцеллюлозы в терпинеоле.

Предложенная технология получения гель-пасты для толсто пленочных сенсоров позволяет создавать чувствительные элементы газовых сенсоров контролируемого состава.

В процессе исследования гель-пасты наносили на подложки различного химического состава. Для исключения возможного влияния подложки на структуру формируемого на её поверхности слоя необходимо выбирать подложки со сходным составом поверхности, имеющим гидроксильный покров, способствующий формированию адгезионных связей создаваемой толстой пленки с поверхностью. При формировании толстополеночных покрытий на основе гель-пасты в качестве подложек использовали лейкоаппир, кремний КДБ-1. Плёнки наносились также на ситалл, стекло. В качестве подложек при изготовлении чувствительного датчика использовали пластины монокристаллического кремния КДБ-1 с коэффициентом термического расширения $5 \cdot 10^{-7}$ 1/град. Пластины имели 14-й класс чистоты поверхности. Подготовка пластин заключалась в получении их бездефектной химически чистой поверхности. Она включала стандартные последовательно выполненные операции: промывку, химическую очистку, химическое травление, отмывку и сушку. По золь-гель технологии были изготовлены оксидные структуры и исследовано их использование в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Были опробованы 2 способа формирования.

В первом случае использовали нанесение тонкополеночной золь-гель пленки на подложку методом центрифугирования. При этом для формирования покрытий использовали варианты, отличающиеся последовательностью нанесения слоев: 1) на исходную подложку наносили спиртовой раствор легирующего компонента. Затем наносили пленкообразующий раствор диоксида титана; 2) чередовали слои пленкообразующего раствора и раствора с легирующим компонентом; 3) в исходный пленкообразующий раствор вводили заранее рассчитанное количество спиртового раствора легирующего компонента. Этот метод обеспечил наилучшие характеристики и воспроизводимость свойств.

Второй способ формирования оксидных структур – метод трафаретной печати [8].

После формирования толстополеночных покрытий были проведены исследования их структуры. Поверхность образцов исследовали методом электронной сканирующей микроскопии (рис. 1). Пленки имеют равномерное покрытие и хорошую адгезию.

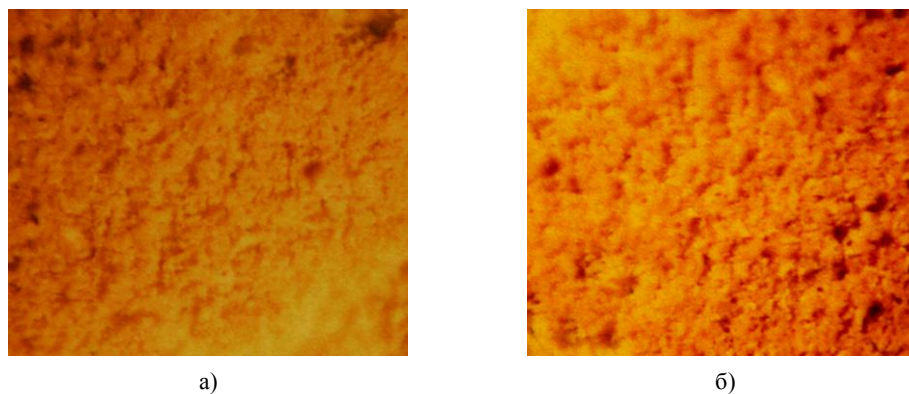
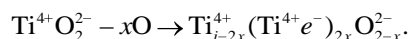


Рис. 1. Внешний вид образцов:
а) легированного вольфрамом; б) железом

Для изменения стехиометрического состава и создания различного вида дефектов кристаллической решетки проводили процесс восстановления образцов в токе водорода (температура 1100 °С, время выдержки при максимальной температуре 20 мин). При восстановлении TiO_2 протекает химическая реакция:



Для исследования структуры восстановленных водородом образцов был проведен рентгенофазовый анализ. Типичная рентгенограмма для образца, легированного железом и восстановленного в водороде, на которой присутствуют рефлексы диоксида титана, подложки, железа и соединения $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, представлена на рисунке 2.

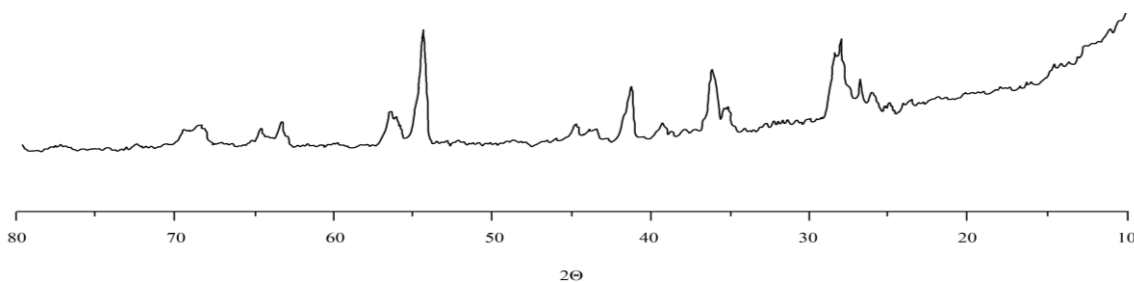


Рис. 2. Рентгенограмма образца, легированного железом

На рисунке 3 показана поверхность восстановленных водородом образцов, легированных железом и вольфрамом. При измерении электрофизических свойств восстановленных в водороде пленок установлено, что легирование исходного зольа атомами железа и последующее восстановление пленок в потоке водорода позволяет формировать пленки с удельным поверхностным сопротивлением от 8 до 94 кОм/□.

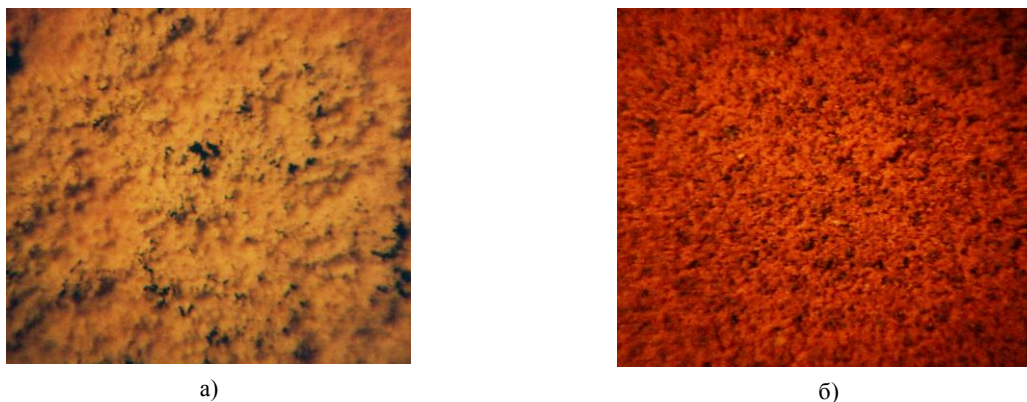


Рис. 3. Внешний вид образцов после операции восстановления:
а – легированного железом; б – легированного вольфрамом

Для выяснения процессов, протекающих в структуре покрытий во время отжига в восстановительной среде, были проведены рентгенофазовые исследования. Результаты представлены на рисунке 4.

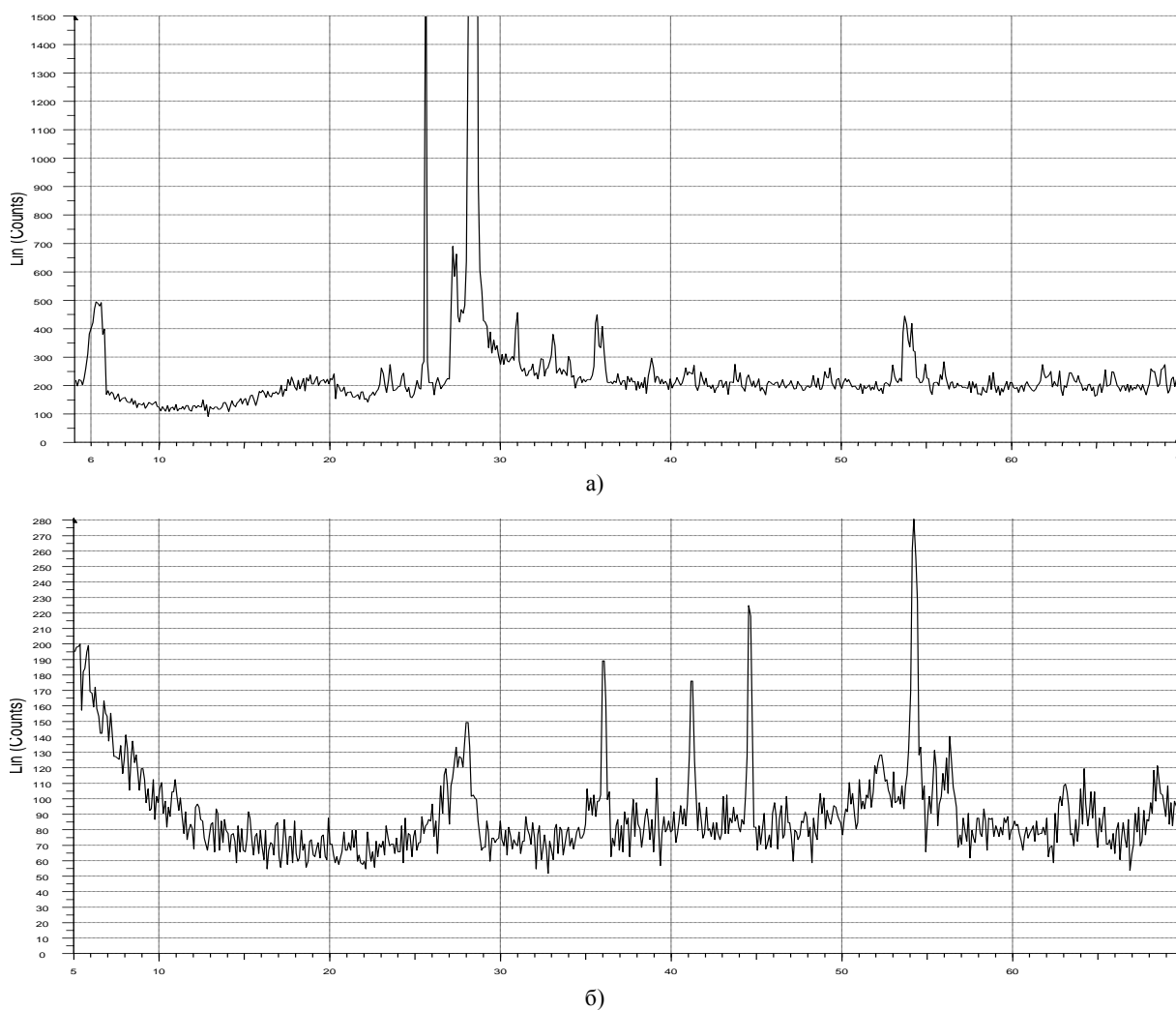


Рис. 4. Дифрактограммы образцов:
а – легированного железом; б – легированного железом и восстановленного

Были исследованы газочувствительные характеристики изготовленных образцов.

Чувствительный элемент термокаталитического сенсора размером $1 \times 1 \times 0,3$ мм был изготовлен на кремниевой подложке марки КДБ 0,1.

Подогрев чувствительного слоя осуществлялся кремниевым нагревателем, к которому на планарной стороне приварили две платиновые проволоки диаметром 20 мкм.

Для формирования газочувствительных слоев состава ($\text{TiO}_2 + \text{Pt} + \text{Pd}$) использовали несколько вариантов изготовления, отличающихся последовательностью нанесения слоев.

В первом варианте на исходную подложку наносили раствор дихлородиэтилтитана, удаляли органический растворитель, отжигали высохшую пленку для формирования пористого слоя TiO_2 . При этом на поверхности образовывалась прочная сплошная плёнка, которая кристаллизовалась в процессе дальнейшей термообработки.

Во втором варианте чередовали слои пленкообразующего раствора и раствора с легирующим компонентом. Наилучшие характеристики и воспроизводимость свойств обеспечил первый метод.

Перед измерением газочувствительных характеристик был проведен длительный отжиг сенсора на воздухе и в среде пропана с целью стабилизации характеристик; определена чувствительность сенсора к воздействию метана (концентрация 0,5 % в воздухе). При этом было получено изменение выходного сигнала на уровне 140...150 мВ при потребляемой мощности около 200...240 мВА.

При воздействии пропана (концентрация 0,5 % в воздухе) максимальная величина сигнала составила 490 мВ при потребляемой мощности 280 мВА. Зависимости выходного сигнала для термокаталитического сенсора представлены на рисунке 5.

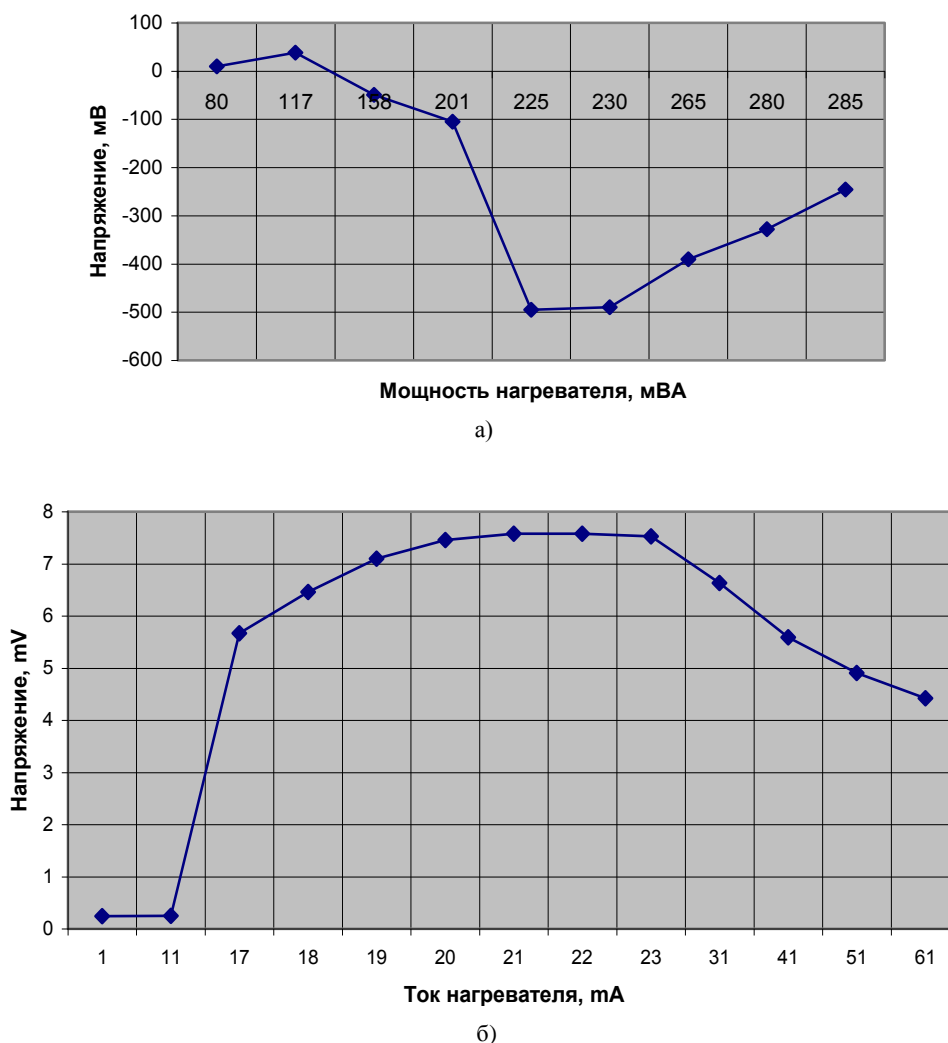


Рис. 5. Зависимости выходного сигнала ΔU (мВ) термокаталитического сенсора (см. также с. 86):

а – от мощности нагревателя при воздействии C_3H_8 ;

б – от тока нагревателя в отсутствие водорода

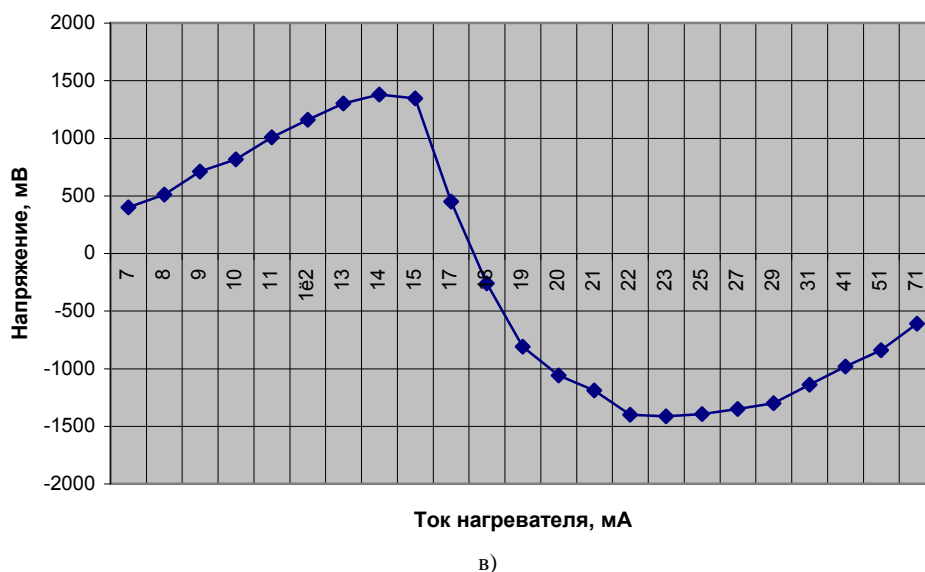


Рис. 5. Зависимость выходного сигнала ΔU (мВ) термокаталитического сенсора: в – от тока нагревателя в потоке водорода (1 об. % в воздухе)

Анализ полученных результатов

Исследования покрытий после проведения отжига и восстановления в водороде показывают, что образцы имеют разрыхленную поверхность с большим количеством пор. Это вполне приемлемо для материала, который будет использован в качестве активного слоя в газовом сенсоре.

Анализ структурных изменений показывает:

- после высокотемпературного отжига и до проведения процесса восстановления состав образцов практически не отличается от исходного (присутствуют рефлексы исходных веществ);
- после процесса восстановления состав образца не является простой механической смесью исходных веществ. Так, на рентгенограмме образца, легированного железом, появляются линии следующих соединений: Fe; $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$; $(\text{Fe}_{13}\text{Ti}_{81})\text{O}_{1,92}$; FeTiO ; $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$. Образец, легированный вольфрамом, после восстановления, имеет в своем составе следующие фазы: W; TiO_2 ; $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$.

Были измерены сопротивления образцов до и после проведения процесса восстановления.

Установлено, что процесс восстановления легированных оксидов титана позволяет получить структуры, имеющие величину удельного объемного сопротивления, близкую к проводящим материалам.

Анализ рентгенограмм позволяет сделать вывод, что идет восстановление легирующего компонента, вплоть до выделения чистого металла.

Анализ результатов исследования зависимости выходного сигнала ΔU (мВ) термокаталитического сенсора от мощности нагревателя при воздействии C_3H_8 (см. рис. 5, а) и выходного сигнала сенсора в отсутствие и при воздействии водорода (см. рис. 5, б, в) дает основание предполагать возможность использования предложенной технологии для создания газочувствительных сенсоров, работающих на основе двуокиси титана в температурном диапазоне 400...500 °С.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие **выводы**:

- сформированный нами активный слой перспективен для использования в качестве основы газового сенсора;
- улучшение характеристик чувствительного слоя возможно путем совершенствования технологии формирования и доработкой его состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin films of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ as a novel material with high sensitivity towards No 2 / L.E. Depero [et al.] // Sensors and Actuators B. – 1996. – Vol. 35 – 36. – P. 381 – 383.
2. Кузнецова, Г.Н. Тонкопленочные диэлектрические покрытия и некоторые методы их исследования / Г.Н. Кузнецова; ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1986. – 56 с.

3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. И.Л. Кнунянц [и др.]. – М.: Изд-во «Советская Энциклопедия», 1988. – Т. 1. – 1060 с.
4. Джоветт, Ч.Е. Технология тонких и толстых пленок / Ч.Е. Джоветт. – М.: «Металлургия», 1980. – 111 с.
5. Айлер, Р. Химия кремнезёма / Р. Айлер; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 516 с.
6. Охрименко, И.С. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. пособие для вузов / И.С. Охрименко, В.В. Верхованцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
7. Николаев, Т.И. Металл века: (о титане) / Т.И. Николаев. – М.: Металлургия, 1987. – 166 с.
8. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
9. Суйковская, Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных плёнок / Н.В. Суйковская. – Л.: Химия, 1972. – 198 с.

Поступила 17.01.2011

DOPED OXIDES OF TITANIUM AS A FRAMEWORK FOR ELABORATION OF SENSORY ELEMENTS OF GAS SENSORS

T. MOLODECHKINA, A. VASUKOV, I. TARATYN, M. MOLODECHKIN

Methods of obtaining and application of titanium dioxide films, including peculiarities of elaboration the titanium dioxide films by the sol gel method are considered. Working results on the creation of sensory layers for adsorptive detectors of the resistive type on the basis of TiO_2 are given. Peculiarities of technological process of elaboration lie in the attempt to join together two trends of obtaining coating films: thin-film and thick-film technologies. Application as binding component and plasticizer $TiCl_2(OC_2H_5)_2$ allows effectively create wide class of oxidation coatings with easily manageable composition of impurity elements. It is found that formed structures demonstrate sensibility to propane, methane and hydrogen. The prospectivity of work on the creation of sensory elements of sensors on the basis of doped oxide of titanium is shown.